

DERWENT-ACC-NO: 1988-210434

DERWENT-WEEK: 198830

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multilayered film formation - by forming
metallic or resin layers and carbonyl cpd. layers on
polyimide resin film

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0294852 (December 12, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 63148658 A	June 21, 1988	N/A
N/A		006

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 63148658A	N/A	1986JP-0294852
December 12, 1986		

INT-CL (IPC): H01L021/90, H05K003/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63148658A

BASIC-ABSTRACT:

A metallic layer or a resin layer is formed on a polyimide resin film of not more than 3×10^{-5} K thermal expansion, to obtain the multilayered film. A carbonyl cpd. film is formed on resin film by etching process and metallic film or resin film is stacked on carboxyl cpd. film.

The main chain of polyimide resin is composed of (a), (b) and/or (c). (R is alkyl gp., fluorinated alkyl gp., alkoxy gp., fluorinated alkoxy gp., acyl gp., or halogen, l is 0-4, m is 0-2 and n is 0-3). The unit structure of the polyimide molecule includes imide bonding portion e.g. of formula (d).

USE/ADVANTAGE - By improving property of polyimide surface by etching method,
adhesion property of polyimides and polyimide and metal, can be improved, and

multilayered film having polyimide resin film of low thermal expansion
can be
obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/7

TITLE-TERMS: MULTILAYER FILM FORMATION FORMING METALLIC RESIN LAYER
CARBONYL

COMPOUND LAYER POLYIMIDE RESIN FILM

DERWENT-CLASS: A26 A35 U11 U14

CPI-CODES: A05-J01A; A09-A01A; A11-C04B1; A12-S06C1;

EPI-CODES: U11-C05A; U11-C05D1; U11-D03B2; U11-D03B9; U14-H01F;
U14-H03B1;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0020 0207 0210 0226 0229 1285 1485 1487 3111 3123
2018 2198

2437 2477 2481 2483 2498 2500 2513 3252 2666 2726

Multipunch Codes: 014 02& 03- 062 064 141 151 16& 163 168 206 231 27-
359 431

435 443 466 470 471 477 54& 55& 56& 597 600 604 607 684 724 725

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-094200

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1988-160332

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-148658

⑤Int. Cl. 4

識別記号

室内整理番号

④③公開 昭和63年(1988)6月21日

H 01 L 21/90
H 05 K 3/46

S - 6708-5F
E - 7342-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑤4 発明の名称 多層膜の形成方法

②特 願 昭61-294852

②出 願 昭61(1986)12月12日

⑫発 明 者 三 浦 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑬発 明 者 渡 辺 宏 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内

⑫発 明 者 宮 崎 邦 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑫発 明 者 藤 崎 康 二 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑦出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑦代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

[最終頁に続く](#)

明 細 書

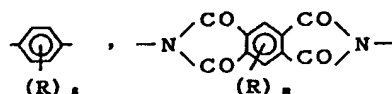
1. 発明の名称

多層膜の形成方法

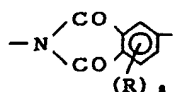
2. 特許請求の範囲

1. 熱膨張率が $3 \times 10^{-6}/K$ 以下であるポリイミド樹脂膜上に金属層又は樹脂層を形成する多層膜の形成方法において、前記樹脂膜上にエッチング工程によりカルボニル化合物膜を形成し、前記カルボニル化合物膜上に、前記金属層又は前記樹脂層を積層することを特徴とする多層膜の形成方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記ポリイミド樹脂の主鎖は下記式：

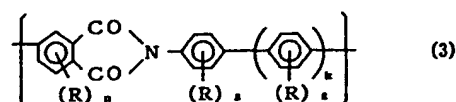
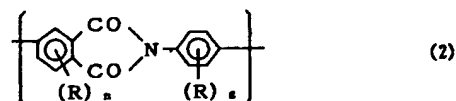


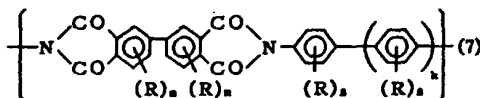
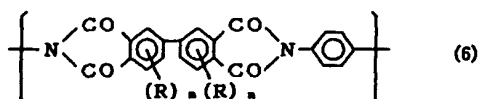
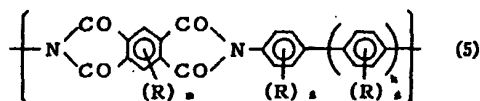
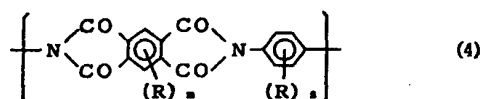
及び／又は



(但し、Rはアルキル基、フッ素化アルキル基、アルコキシル基、フッ素化アルコキシル基、アシル基、ハロゲンから選ばれ、 k は0~4の整数、 m は0~2の整数、 n は0~3の整数である)から構成されていることを特徴とする多層膜の形成方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記ポリイミド分子の単位構造は次の式で示されるイミド結合部を含むことを特徴とする多層膜の形成方法。





(式中、Rはアルキル基、フッ素化アルキル基、アルコキシル基、フッ素化アルコキシル基、アシル基、ハロゲンから選ばれ、Kは0～3の整数、jは0～4の整数、mは0～2の整数、nは0～3の整数である。)

4. 特許請求の範囲第1項において、

前記ポリイミド分子に更に他のポリマをブレ

し、チップ間の接続を行うための配線基板に用いる配線間絶縁材料には、種々の物質を用いる試みがなされてきた。それらの中でも、電気信号の伝播速度を高速化するため、誘電率が低く厚い膜の形成が容易な有機高分子樹脂を用いる試みが数多く検討されてきた。例えば、特開昭55-158697号公報には、液状の低粘度ポリイミド系樹脂を加熱硬化させて、多層配線基板の層間絶縁膜とする例が開示されているが、ここで用いられた通常のポリイミド系樹脂は、熱膨張率が $4 \sim 7 \times 10^{-5} / K$ と大きいため、加熱硬化後の熱応力、すなわち、基板や配線材料とポリイミド系樹脂との熱膨張率差に起因する応力が大きくなり、膜のはく離やクラック、変形、密着不良などが起こりやすいという欠点があつた。また、配線層間の電気容量の低減をはかつて絶縁層の厚さを厚くした場合や、配線の多層化を試みる場合など、絶縁膜の厚さが増大して、熱応力による基板全体の反りが大きくなるため、上部絶縁層のパターニングのためのホトリソグラフィが困難になるなど、ポリイミド系

ンド或いは、共重合させてなるものであることを特徴とする多層膜の形成方法。

5. 特許請求の範囲第1項において、

前記ポリイミドは芳香族アミノジカルボン酸誘導体の単独重合、または芳香族ジアミン若しくは芳香族ジイソシアナートと芳香族テトラカルボン酸誘導体との反応物であることを特徴とする多層膜の形成方法。

6. 特許請求の範囲第1項記載のエッチング工程が、スパッタリング、プラズマアツシング等によるドライエッチング工程や、溶液浸漬等によるウェットエッチングであることを特徴とする多層膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、低熱膨張樹脂膜を用いた多層膜の形成方法に係り、特に、集積回路搭載用の多層配線基板に関する。

〔従来の技術〕

従来、ICやLSI等の集積回路チップを搭載

樹脂を配線基板の配線間絶縁膜として適用するには多くの問題があつた。

ところが、本明者らは通常のポリイミド系樹脂に比べて、熱膨張率の低い新規なポリイミド系樹脂の開発を知り、これを配線基板的配線間絶縁材料として適用することにより、樹脂の熱応力に起因する多くの問題が解決されることを見出した。

しかし、実際にこの低熱膨張樹脂膜を絶縁層として多層配線を形成するには、この樹脂膜の接続性が問題となる。これまで樹脂膜の接続性を向上させる方法として、特開昭50-134766号公報にあるA₂キレート化合物の様な接続層を介する技術があつた。しかし、この従来技術も、低熱膨張性ポリイミド系樹脂膜には効果がなく、新たな技術によつて、接着力の向上を図ることが必要となつてきた。

【発明が解決しようとする問題点】

第1図は、LSIを実装する配線基板の構造を示している。前述の特開昭50-134766号公報の従来技術を用いることによって、Si基板15上に

形成された SiO_2 膜16とポリイミド膜18の接合性は向上した。しかし、ポリイミドとして低熱膨張ポリイミド樹脂を用いた場合、ポリイミド膜18とA β 配線17, 19との密着性、ポリイミド膜18とポリイミド膜20の密着性が悪く、高温高湿中での信頼性に欠ける。また、従来技術のA β キレート膜を、ポリイミド膜18上に形成した場合でも、密着性に対する効果はなかった。

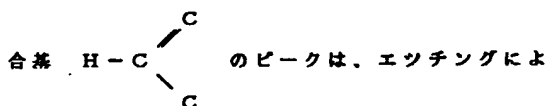
従って、低熱膨張ポリイミド樹脂膜を用いた多層膜の形成については、ポリイミド膜と金属及びポリイミド膜同士の接合性を上げる技術を新たに見出さねばならない。

〔問題点を解決するための手段〕

低熱膨張ポリイミド樹脂の場合、前述した様に、接合性を改善するのに、従来のA β キレート膜は効果が無いことがわかった。

そこで、A β キレートの様な接着膜を介する方法ではなく、ポリイミド自体の表面を何らかの方法で改質し、ポリイミドや金属と接合性をもつ感応基を表面に形成する方法を検討した。その結果、

XPS（光電子分光法）スペクトルを示している。エッチング処理すると、処理なしに比べて、酸素（O(1s)）のピークのうち、カルボニル基（C=O）のピークが大となり、炭素（C(1s)）のピークでも同様であった。一方、ベンゼン環の中の結合基



り低下している。この結果、ポリイミドの表面はエッチングによって、ベンゼン環の一つの結合がくずれ、逆にカルボニル基が増加してくることがわかった。

次に、ポリイミドの接着の一つのモデルについて説明する。

第4図は、ポリイミドと金属の接着のモデルを示している。ポリイミド表面のカルボニル基は、エッチングにより活性化され、C=Oの二重結合の一つが切れ、金属との間に水素結合が新たに生まれ、ポリイミドと金属の間に強い接着ができると考えられる。このように、エッチングにより、

ドライエッチングの一つであるO $_2$ プラズマアツシングを用いて、ポリイミド表面をエッチングするとともに改質することを考えた。この方法によってエッチングされたポリイミド膜上に、新たにポリイミド膜を複層すると、エッチングしない時に比べ、ポリイミド膜同士の接着力は向上した。

そこで、この様なエッチング手法を用いてポリイミド表面を改質すれば、ポリイミド同士及びポリイミドと金属の密着力を向上させることができ、低熱膨張ポリイミド樹脂膜を用いた多層膜が形成できることを見出した。

〔作用〕

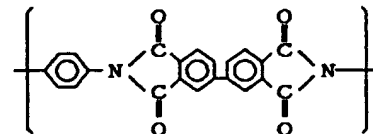
第2図は、低熱膨張ポリイミド系樹脂の一つの主鎖を示しており、主鎖中に含まれているカルボニル基（C=O）が、接着に最も寄与していると考えた。そこで、ポリイミド表面をエッチングした後、表面分析を行い、このカルボニル基と接着のメカニズムの関係について検討した。

第3図は、A β スバンタ、O $_2$ プラズマアツシングによるエッチング処理したポリイミド表面の

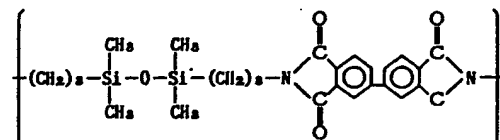
ポリイミド表面を活性化し、カルボニル化合物の反応を誘起し、上層に形成する薄膜分子との間に水素結合を導く。本実施例によれば、低熱膨張樹脂膜を用いた多層膜の形成が可能となる。

〔発明の実施例〕

第5図は、低熱膨張樹脂膜表面の改質層の厚さと樹脂膜同士の接着強さの関係を示している。尚低熱膨張樹脂とは、下記式に示す単位構造：



を持つ低熱膨張性ポリイミドに対して、下記式で示す単位構造：



のポリマを3%共重合させたポリイミド系樹脂膜である。

低熱膨張樹脂膜のエッチング方法として、A β

スパッタリングと O_2 プラズマアツシングを組み合わせたドライエツチング法と、抱水ヒドラジンとエチレンジアミンの混合液に浸漬するウェットエツチング法の二種を用いた。その結果、膜厚 $5\mu m$ の樹脂膜1同士のピール強さは、表面改質を全く施さなければ、 $10g/cm$ ときわめて低い。しかし、ドライエツチングにより、下地の樹脂膜表面2にカルボニル化合物から成る改質層を形成すれば、改質層の厚さが 250Å 以上で樹脂膜同士のピール強さが、 $700g/cm$ 以上に向上する。またウェットエツチングでも、改質層が 1500Å 以上の厚さになれば、ピール強さは、 $700g/cm$ となることがわかった。

第1図は、低熱膨張樹脂膜としてポリイミド膜を用い、その膜上にA δ 薄膜を形成した時のポリイミド膜のエツチングによる改質層の厚さと、A δ 薄膜との接着強さの関係を示している。その結果、下地膜の膜厚 $5\mu m$ のポリイミド膜と上層の膜厚 $4\mu m$ のA δ 膜の接着強さについても、第1図のポリイミド膜同士の場合と同様の結果を得

た。ポリイミド膜に何らエツチングを行わなかった場合は、A δ 膜との接着強さは $50g/cm$ に過ぎない。しかし、ドライエツチングで 500Å 以上、ウェットエツチングで 2000Å 以上の改質層を形成すれば、接着強さは、 $600g/cm$ 以上に向上することがわかった。

第2図は、本発明により接着性を改善した低熱膨張樹脂膜を絶縁膜として用いた多層配線基板を示す。この基板は以下の工程で作製する。まず、シリコン(Si)基板6の上に、熱酸化によつて、 SiO_2 膜($2\mu m$ 厚)7を形成し、7の膜上にA δ をスパッタリングにより形成し、ホトエツチングにより所定パターンのA δ 配線8を形成する。次にA δ 配線8の上にポリイミド膜9を加熱硬化した後、その膜表面にA δ スパッタリングと O_2 プラズマアツシングにより 1000Å の改質層を形成する。その後、A δ 膜10、ポリイミド膜11を同様の工程を用いて積層する。さらに最上層12を設け、はんだ13によりLSI14と接続する。こうして得られた配線基板と、エツチング工程を

含まずポリイミド膜の接着強さを改善しない配線基板の二種類について、PCT(Pressure Cooker Test)試験により、高温高圧下での信頼性を評価した。その評価結果は以下の通りである。

評価結果

	ポリイミド膜 の表面改質	PCT保持時間		
		100時間	500時間	1000時間
(1)	なし	A δ /ポリイミド 界面にはく離	A δ 配線に 腐食発生	A δ 配線に 断線発生
(2)	あり	異常なし	異常なし	異常なし

ポリイミド膜に表面改質を行ったものでは、PCT1000時間後も全くA δ 配線に腐食はみられなかったが、改質しないものでは、PCT100時間ですでに界面にはく離が生じている。このようにエツチングにより表面改質を行えば、多層膜各界面での接着性は向上し、高温高圧下での信頼性も大きく改善される。

〔発明の効果〕

本発明によれば、ポリイミド表面に接着性をもつカルボニル化合物が形成でき、低熱膨張ポリイミド樹脂膜を用いた多層膜の形成ができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例LSIの実装基板を示す図、第2図は低熱膨張ポリイミド系樹脂の主鎖を示す図、第3図はエツチングされたポリイミド膜表面のXPS分析結果を示す図、第4図はポリイミドの接着メカニズムを示す図、第5図はエツチングによつて形成するポリイミドの表面改質層の厚さとポリイミド同士の接着強さの関係を示す図、第6図はA δ とポリイミドの接着強さを示す図、第7図は本発明の方法を用いて作製した多層配線基板を示す図である。

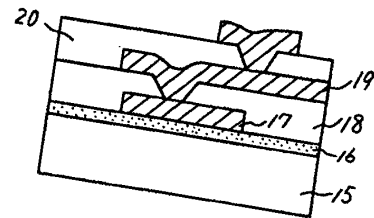
1…ポリイミド膜、2…ポリイミド膜表面の改質層、3…ポリイミド膜、4…ポリイミド膜表面の改質層、5…A δ 膜、6…Si基板、7… SiO_2 、8…A δ 膜、9…ポリイミド膜、10…A δ 膜、11…ポリイミド膜、12…A δ 膜、13…はんだ、14…LSI、15…Si基板、16…

SiO₂、17…A膜、18…ポリイミド膜、
19…A膜、20…ポリイミド膜。

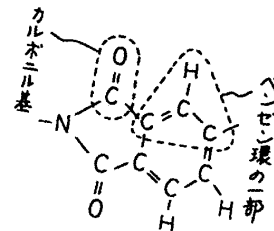
代理人 弁理士 小川勝男

特開昭63-148658(5)

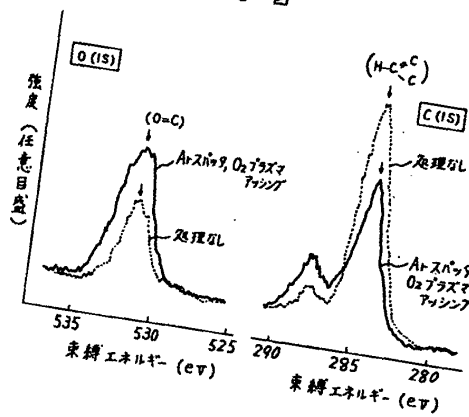
第 1 図



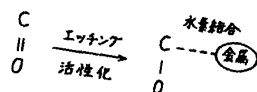
第 2 図



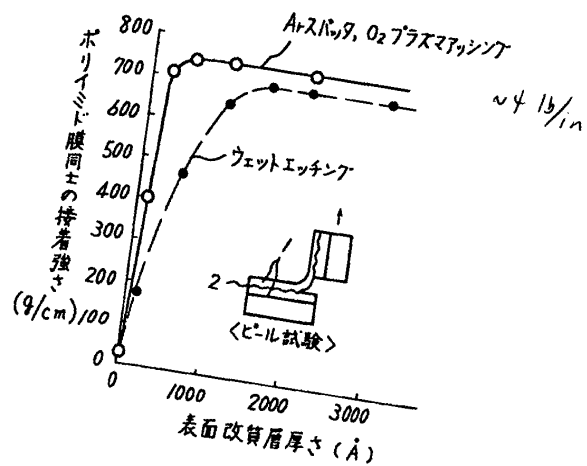
第 3 図



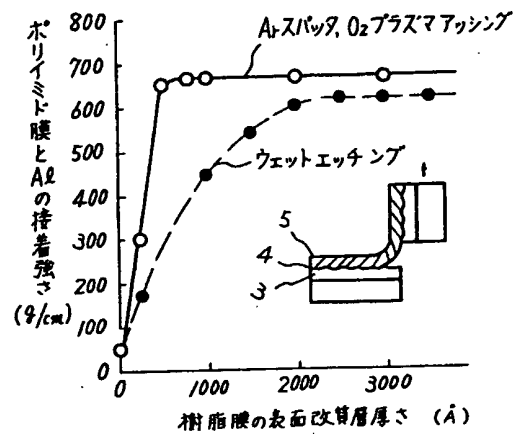
第 4 図



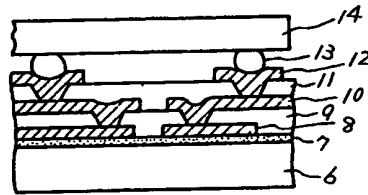
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第1頁の続き

②発明者

萩野谷

三男

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内